УДК 622.276.344:665.642

ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

В.Р. Антипенко, О.А. Голубина

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: dissovet@ipc.tsc.ru

В рамках лабораторного моделирования превращений высокомолекулярных компонентов пластовых нефтей при использовании термических методов повышения нефтеотдачи изучен состав продуктов гидротермальной конверсии природного концентрата смолисто-асфальтеновых веществ (асфальтита) в интервале температур от комнатной до 575 °С. Установлено, что в интервале 175...575 °С смолисто-асфальтеновые вещества претерпевают химические превращения, которые приводят к образованию газов, в частности H_2S, жидких и нерастворимых продуктов (нефти и карбено-карбоидов соответственно). Температура влияет не только на относительный выход перечисленных продуктов, но также на их элементный, групповой и функциональный составы. В жидких продуктах гидротермальной конверсии по сравнению с исходным образцом повышено содержание масел, соотношение бензольных и спирто-бензольных смол существенно меняется в пользу последних, они обогащены кислородсодержащими структурными фрагментами. Уменьшается содержание асфальтенов. Относительное содержание высокомолекулярных ($>C_{20}$) н-алканов в продуктах конверсии при 175...325 °С выше, а при 350...575 °С ниже, чем в исходном асфальтите. При 400 °С в составе продуктов конверсии появляются олефины.

Введение

Термические методы играют важную роль среди методов увеличения нефтеотдачи пластов, особенно при добыче высоковязких нефтей и природных битумов типа мальт [1–4]. Различные варианты термических методов (внутрипластовое сухое и влажное горение, паротепловое воздействие, паровые циклические обработки добывающих скважин) используются в США, Канаде, Венесуэле, Китае, России, Казахстане, Туркменистане, Германии, Индонезии, Кувейте.

При использовании перечисленных выше вариантов термических методов увеличения нефтеотдачи присутствующее в пласте органическое вещество, в частности, нефть, синбитумоиды и кероген подвергается воздействию горячей воды, насыщенного или перегретого водяного пара, температура которых может составлять от 80...100 до 500...600 °С. Достаточно очевидно, что в этом интервале температур упомянутое органическое вещество пород будет вовлечено не только в физические процессы, а именно, плавление↔кристаллизация, растворение↔седиментация, сорбция↔десорбция, испарение↔конденсация, фильтрация и т.п., но и подвергаться химическим изменениям в результате гидротермальной конверсии. В большинстве публикаций основное внимание при обсуждении механизма вытеснения нефти термическими методами уделяется физическим процессам. Информация о протекающих при этом химических процессах и их влиянии на конечные результаты представлена в меньшей степени. Причем характер влияния теплового воздействия на состав нефти выявлялся путем сопоставления результатов анализа состава нефти, добытой естественным притоком и с использованием тех или иных термических методов [5, 6]. Использованный для объяснения выявленных различий термолиз в инертной атмосфере при фиксированной температуре нефтей, а также выделенных из них асфальтенов и смол [5], в строгом смысле нельзя рассматривать как лабораторное моделирование, хотя основные тенденции изменения состава нефти в этом случае выявляются. Авторы статьи [7] использовали более адекватный вариант лабораторного моделирования (термолиз в среде водяного пара), но изучали только состав образующихся газов. В работе [8] тяжелую нефть месторождения Ляохэ (Китай) нагревали в присутствии добавки воды (до 30 %) при 240 °С в течение 24...72 ч. В результате снижалась вязкость нефти, в ее составе возрастала массовая доля ароматических и насыщенных углеводородов. Среди последних заметно возрастала массовая доля низкомолекулярных н-алканов. Массовая доля смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) при этом снижалась. Последнее указывает в пользу того, что гидротермальной конверсии при использованной температуре подвергаются не только низкомолекулярные компоненты нефти, но и входящие в ее состав высокомолекулярные САВ. В этой связи, объектом лабораторного моделирования термических процессов воздействия на пласт могут служить природные концентраты САВ, например, природные асфальтиты, тем более что тяжелые нефти и природные битумы, при добыче которых используются термические методы, как правило, обогащены САВ. Для изучения динамики процесса и особенностей состава продуктов конверсии, образующихся при различных температурах, необходимо использовать неизотермический режим [9].

Такой подход может оказаться полезным в качестве лабораторной модели процесса превращений органического вещества осадочных пород при использовании различных вариантов термических методов повышения нефтеотдачи пластов.

Целью нашей работы является изучения динамики образования и особенностей состава продуктов, образующихся при различных температурах в процессе термического воздействия на тяжелые нефтяные фракции в среде водяного пара.

Экспериментальная часть

Процесс неизотермического гидротермального превращения природного асфальтита (Ивановское месторождение, Оренбургская область) осуществляли в проточном реакторе из нержавеющей стали, снабженном резервуарами для подачи и сбора растворителя. Во избежание выноса частиц асфальтита потоком воды образец был помещен в патрон, изготовленный из мелкой металлической сетки.

Образец в реакторе нагревали от температуры 25 °C до конечной (375 или 575 °C) с линейной скоростью нагрева 5 град/мин, давление в реакторе поддерживалось сжатым азотом на уровне 15 МПа. Отбор продуктов термолиза производили через каждые 25 °C. Сконденсированные в холодильнике жидкие продукты конверсии выносились из реактора подаваемым с помощью насоса потоком жидкости в виде водонефтяной эмульсии, из которой они затем экстрагировались хлороформом. Остаток в реакторе разделяли на вещества, растворимые и нерастворимые в горячем бензоле – РОС (растворимый остаток) и карбено-карбоиды (КК) соответственно. Продукты были охарактеризованы комплексом методов, включающих анализ элементного и группового состава, спектроскопию в ИК- и видимой области, газожидкостную хроматографию. Для определения содержания ванадилпорфиринов использовалась методика, представленная в [10]. Для определения группового состава РОС использовали экстракционно-хроматографический способ [11]. В то же время, групповой состав продуктов, вынесенных из реактора при той или иной температуре, определяли путем их хроматографического разделения на силикагеле АСКГ (0,25...0,50 мм), взятом в весовом соотношении 1/40. Для элюирования масел (МС) использовали смесь гексана и бензола в объемном соотношении 70/30. Бензольные смолы (БС) элюировали бензолом, спирто-бензольные (СБС) – смесью бензола и этанола (50/50 по объему). Неэлюируемые полярные соединения рассматривались как асфальтены (АС). Состав алканов определяли при газожидкостной хроматографии МС на хроматографе «Кристалл 2000-М» с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 25 м и внутренним диаметром 0,22 мм. Неподвижная фаза – SE-52. Использовали программируемый режим подъема температуры от 50 до 290 °C со скоростью 3 град/мин. ИК-спектры регистрировали на спектрометре «Specord M-80» в области 400...4000 $см^{-1}$. Образцы из их раствора в CCl_4 наносили в виде пленки на пластинки из KBr. При определении оптической плотности полос в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области частот 650 и 1800 $см^{-1}$ [12, 13]. Затем оптическую плотность нормировали по оптической плотности полосы в области 1465 $см^{-1}$ [12, 13].

Результаты и их обсуждение

Было проведено два опыта с различным верхним пределом температуры. В первом случае он составлял 375 °C, что соответствует максимальной температуре при паротепловом воздействии на пласт. Во втором случае опыт был завершен при 575 °C, что соответствует температуре в зоне перегретого пара при использовании внутрипластового горения. В связи с тем, что перечень, относительный выход основных продуктов и использованные для их характеристики методы анализа несколько отличаются в различных опытах, мы сочли целесообразным изложить результаты, полученные в каждом из двух опытов, отдельно.

В опыте 1 температуру в реакторе варьировали от 25 до 375 °C. Вплоть до 175 °C не наблюдалось выноса с потоком воды каких-либо экстрагируемых хлороформом нефтеподобных веществ. Процесс разложения асфальтита начинается при 175 °C и, судя по появлению слабого запаха сероводорода, сопровождается выделением последнего. Пик газообразования приходится на 350 °C. Несмотря на то, что состав газов не анализировался, можно однозначно утверждать, что они содержат H_2S, а результаты, полученные при неизотермическом гидротермальном разложении органического вещества осадочных пород (пород-коллекторов [7] и горючих сланцев [9]), позволяют предполагать, что в составе газов, образующихся при конверсии асфальтита, кроме H_2S присутствуют H_2, CH_4 и CO_2. С потоком воды в интервале температур 175...375 °C из реактора были вынесены в виде водонефтяной эмульсии жидкие нефтеподобные продукты с общим выходом 2,04 мас. % (табл. 1).

Таблица 1. *Зависимость выхода фракций от температуры (опыт 1)*

T, °C	175	200	225	250	275	300	325	350	375
Выход, %	0,078	0,091	0,289	0,089	0,108	0,376	0,217	0,711	0,082

Как видно из табл. 1, наибольший выход вынесенных из реактора продуктов соответствует температуре 350 °C. При разгрузке реактора после окончания опыта 1 было получено два продукта – нерастворимый (КК-1) и растворимый (РОС) в горячем бензоле, выход которых на исходный асфальтит (АИ) составил 21,08 и 60,13 мас. % соответственно. Следовательно, потери с газообразными продуктами реакции составили в первом опыте 16,75 мас. %. Полученные результаты также свидетельствуют, что образование нерастворимых продуктов (карбено-карбоидов) с достаточно высоким выходом наблюдается уже при температуре ниже 375 °C. Это может привести к снижению проницаемости пород-коллекторов за счет кольматации их порового пространства и в конечном счете к снижению коэффициента извлечения нефти. Сравнительный анализ элементного состава АИ, КК-1, РОС, а также однотипных компонентов АИ и РОС (табл. 2) однозначно указывает на протекание процессов частичного удаления при гидротермальном превращении природного асфальтита в описанных условиях по крайней мере двух гетероатомов (серы и кислорода). Содержание азота в продуктах, напротив, увеличивается, хотя можно говорить о заметном его снижении в отдельных компонентах РОС (МС и БС).

Таблица 2. *Элементный состав компонентов асфальтита и РОС (опыт 1)*

Образец	Содержание, мас. %				
	C	H	N	S	O
АИ	80,54	8,29	1,70	7,58	3,73
КК-1	73,70	5,96	3,16	7,78	2,78
РОС	81,53	9,19	1,89	5,92	1,49
АС-АИ	80,89	7,37	2,00	8,44	3,48
АС-РОС	67,97	7,14	2,34	6,62	2,24
МС-АИ	–	–	0,57	5,30	3,70
МС-РОС	–	–	0,14	5,27	0,93
БС-АИ	–	–	1,11	6,23	5,53
БС-РОС	–	–	0,81	5,76	1,43
СБС-АИ	–	–	0,78	6,07	5,77
СБС-РОС	–	–	1,49	5,46	2,68

Все полученные в опыте 1 жидкие продукты заметно отличаются от АИ по групповому составу. В них явно меньше АС и больше МС (табл. 3, 4).

Таблица 3. *Групповой состав фракций, полученных при разных температурах (опыт 1)*

Т, °С	175	200	225	250	275	300	325	350	375
МС	18,87	29,00	24,90	16,39	37,60	45,00	43,92	50,20	42,86
БС	13,21	35,00	16,4	21,31	14,90	9,30	8,11	9,46	5,36
СБС	60,38	35,00	37,9	62,29	43,20	32,70	39,87	25,50	33,57
АС	7,54	1,00	20,8	0,12	4,30	13,00	8,10	14,84	18,21
СБС/БС	4,57	1,00	2,31	2,92	2,90	3,52	4,92	2,70	6,26

С увеличением температуры отбора фракции содержание МС в вынесенных из реактора продуктах, как правило, нарастает, достигая максимума при 350 °С, то есть при температуре, соответствующей максимальному выходу фракций. Уже при температурах >300 °С групповой состав вынесенных фракций соответствует по классификации [14] мальте (массовая доля МС 40...65 мас. %). Обращает на себя внимание, что в жидких продуктах, полученных в опыте 1, СБС заметно преобладают над БС (табл. 3, 4) в то время как в АИ наблюдается обратная картина. Аналогичные особенности состава смолистых веществ нефтей, добытых с использованием паротеплового воздействия или полученных в условиях его лабораторного моделирования, отмечались в работе [15]. Это однозначно указывает на преимущественное образование СБС при гидротермальной конверсии АС, так как последние являются единственным резервом для образования смол при гидротермальной конверсии.

Таблица 4. *Групповой состав асфальтита и РОС (опыт 1)*

Образец	АС	МС	БС	СБС
АИ	69,15	18,16	7,51	5,18
РОС	52,30	27,13	6,24	14,33

Как уже отмечалось, жидкие продукты выносились из реактора потоком жидкости в виде водонефтяной эмульсии. Хотя ее образование наблюдается начиная со 175 °С, наиболее ярко это начинает проявляться с 275 °С. Интересно отметить, что эта температура совпадает с появлением в составе вынесенных фракций ванадилпорфиринов. Их содержание в некоторых фракциях выше, чем в АИ. Максимум для опыта 1 наблюдается при 325 °С.

Исходя из очевидного предположения, что продукты гидротермальной конверсии природного асфальтита, образующиеся при различной температуре, должны отличаться содержанием структурных фрагментов, мы привлекли для анализа ИК-спектроскопию. Во-первых, мы провели сравнение нормированных оптических плотностей одноименных компонентов РОС и АИ. Во-вторых, мы сопоставили нормированные оптические плотности СБС продуктов, вынесенных из реактора в интервале температур 175...375 °С, а их сравнивали с соответствующими характеристиками СБС, выделенных из АИ и РОС. Установлено, что количественные различия в ИК-спектрах АИ и РОС не носят ярко выраженного характера, что и следовало ожидать, исходя из близости (за некоторым исключением) их группового состава (табл. 4). Однако, следует отметить более низкое условное содержание в РОС карбонилсодержащих структурных фрагментов (1770, 1740, 1720, 1700, 1660 см$^{-1}$). В то же время в нем повышено содержание производных пиридина (1580 см$^{-1}$) и алифатических структур (720 см$^{-1}$).

Что касается сопоставительного анализа одноименных компонентов АИ и РОС, следует отметить, что компоненты РОС имеют более высокое условное содержание структурных фрагментов ароматического характера (1600, 860, 820, 760 см$^{-1}$). В большинстве случаев они отличаются повышенным условным содержанием алифатических структурных фрагментов (1380, 720 см$^{-1}$). В них несколько выше содержание производных пиридина (1580 см$^{-1}$). Явное различие по карбонилсодержащим структурным фрагментам наблюдается в единичных случаях (АС, 1680 см$^{-1}$), (БС, 1770, 1720, 1680 см$^{-1}$), (СБС, 1770, 1740, 1660 см$^{-1}$). Однако, отмеченные выше отличия выражены в гораздо меньшей степени, чем отличия, выявленные при сравнительном анализе СБС, вынесенных фракций, и СБС, выделенных из ивановского асфальтита и РОС. СБС фракций, вынесенных из реактора при гидротермальном разложении асфальтита, имеют по сравнению с соответствующими компонентами АИ и РОС аномально высокое содержание большинства карбонилсодержащих структурных фрагментов. В ряде случаев нормированная оптическая плотность соответствующих полос на порядок превышает показатели, характеризующие СБС-АИ и СБС-РОС.

Более окисленный характер СБС вынесенных из реактора продуктов гидротермального превращения также подтверждается повышенным значением нормированной оптической плотности других кислородсодержащих функциональных групп (1030, 3200, 3300 см$^{-1}$). Характер изменения в интервале температур 175...375 °С нормированной оптической плотности большинства полос в ИК-спектрах СБС носит полиэкстремальный характер. Максимальное содержание пиридиновых

фрагментов наблюдается при 250 °С, амидных – в интервале 225...325 °С. Исчезновение, начиная с 325 °С, полосы сложных эфиров (1740 см$^{-1}$) с почти одновременным появлением (300 °С) полосы кислот (1720 см$^{-1}$) позволяет высказать предположение о термической генерации последних из эфиров.

Таким образом, проведенный ИК-анализ позволяет сделать вывод, что СБС продуктов гидротермального превращения природного асфальтита, вынесенных из реактора в интервале 175...375 °С, характеризуются по сравнению с соответствующими компонентами АИ и РОС аномально высоким содержанием структурных фрагментов, включающих карбонильную группу (эфиры, кислоты, альдегиды и кетоны, амиды). То же можно сказать в отношении других кислородсодержащих фрагментов (сульфоксиды, спирты). Следовательно, можно ожидать от этих продуктов, особенно с учетом увеличения содержания в них ванадилпорфиринов и СБС, более выраженных поверхностно-активных свойств, что может способствовать более легкому вытеснению нефти из пласта.

Определенный методом газожидкостной хроматографии состав алканов жидких продуктов гидротермальной конверсии существенно отличается от состава алканов АИ. В них в подавляющем числе случаев преобладают соединения с более высокой молекулярной массой. Если в АИ максимум распределения в ряду н-алканов приходится на C_{16}, то в продуктах конверсии он варьирует в пределах C_{22}–C_{25} и лишь в одном случае приходится на C_{18} (при 350 °С). По-видимому, при гидротермальной конверсии САВ при температурах 175...375 °С генерируются преимущественно высокомолекулярные алканы. Образование олефинов в указанном температурном интервале не зафиксировано.

В опыте 2 температуру в реакторе варьировали от 20 до 575 °С. Процесс разложения асфальтита так же как и в опыте 1 начинается при температуре 175 °С и сопровождается выделением газов. Пик газообразования приходится на 350 °С. Потери с газом в этом опыте явно выше и составили почти 28 мас. %. С потоком воды, начиная с температуры 175 °С, были вынесены из реактора в виде водонефтяной эмульсии жидкие нефтеподобные продукты с общим выходом 33,64 мас. %, рис. 1.

Как видно из рис. 1, наиболее выраженные локальные максимумы по выходу жидких продуктов соответствуют температурам 350 и 475 °С. При разгрузке реактора после окончания опыта 2, в отличие от опыта 1, был получен только один продукт с выходом 38,41 мас. %, а именно, нерастворимый в горячем бензоле КК-2. Он по сравнению с подобным продуктом, полученным в опыте 1, заметно обеднен водородом (3,25 и 5,96 мас. %), азотом (0,92 и 3,16 мас. %), в меньшей степени серой (6,41 и 7,78 мас. %) и кислородом (2,51 и 2,78 мас. %). Степень их карбонизации гораздо выше, чем карбенокарбоидов, полученных при низких температурах, $(C/H)_{ат}$=2,06 и 1,03 соответственно. При температурах ≥475 °С из реактора выносится не только водонефтяная эмульсия, но и капельная нефть.

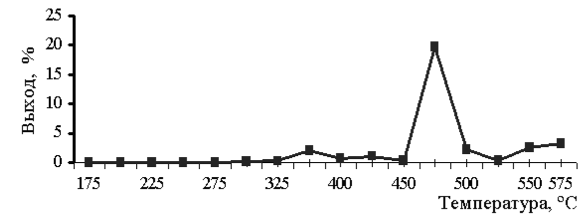


Рис. 1. *Зависимость выхода жидких фракций от температуры (опыт 2)*

В опыте 2 элементный состав кроме КК-2 был определен лишь для продуктов, вынесенных из реактора в интервале температур 350...575 °С (табл. 5). Сопоставление приведенных в табл. 5 данных с результатами анализа элементного состава АИ и РОС (табл. 2) позволяет сделать вывод о том, что высокотемпературные продукты явно обеднены азотом, снижение содержания серы проявляется в меньшей степени.

Таблица 5. *Содержание гетероатомов в продуктах конверсии (опыт 2)*

T, °С	350	400	425	450	475	500	525	550	575
N	0,74	0,90	0,86	1,43	0,20	0,73	1,25	0,43	0,33
O	3,59	5,28	5,77	6,16	1,36	3,23	3,74	2,48	2,21
S	6,71	5,39	7,42	6,96	4,60	6,34	7,10	5,19	5,03

Содержание кислорода в продуктах, полученных при температурах 400...450 °С, заметно выше, а при более высоких температурах ниже, чем в АИ.

Все полученные в опыте 2 продукты заметно отличаются от АИ по групповому составу. В частности, в них явно больше МС, рис. 2. Максимальным содержанием МС характеризуется продукт, полученный при температуре 475 °С, на которую приходится пик нефтеобразования. Он так же как и продуты, полученные при более высокой температуре, по классификации [14] соответствует нефти (массовая доля МС >65 мас. %). Даже РОС после завершения первого опыта соответствует по групповому составу асфальту [14].

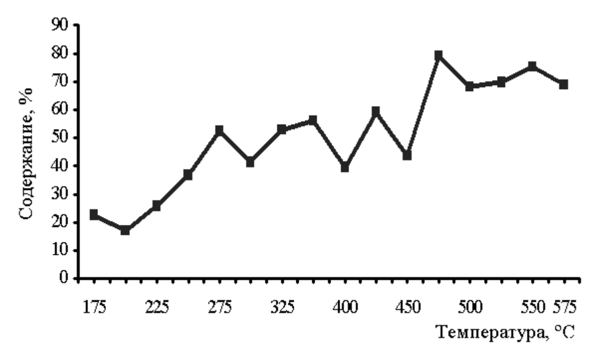


Рис. 2. *Содержание масел в продуктах конверсии (опыт 2)*

Как и в опыте 1, температура влияет на содержание ванадилпорфиринов в вынесенных фракци-

ях. Соответствующий максимум наблюдается в низкотемпературной области при 325 °С, а в высокотемпературной – при 500 °С. Наличие ванадилпорфиринов в жидких продуктах фиксируется вплоть до 575 °С, хотя по нашим данным [16] при изотермической гидротермальной конверсии асфальтита при 400 °С происходит разрушение от 60 до 80 % этих соединений.

По данным ИК-спектроскопии жидкие продукты, вынесенные из реактора в интервале температур 350...575 °С, как правило, отличаются от АИ и РОС более высоким условным содержанием фрагментов, включающих карбонильные и другие кислородные группы (1770, 1740, 1700, 1680, 1660, 1030 и 3400, 3200 см$^{-1}$). Это различие наиболее ярко проявляется при сопоставлении ИК-спектров СБС, выделенных из упомянутых продуктов. Как и в опыте 1, они характеризуются, по сравнению с СБС-АИ, аномально высоким условным содержанием структурных фрагментов, включающих кислород. Наиболее ярко в составе СБС жидких продуктов гидротермальной конверсии проявляется полоса, соответствующая амидам (1660 см$^{-1}$). Так же как и в опыте 1, зависимость нормированной оптической плотности полос от температуры для неразделенных продуктов и выделенных из них СБС носит полиэкстремальный характер.

Определенный методом газожидкостной хроматографии состав алканов еще более заметно, чем в опыте 1, отличается от состава алканов АИ. Вплоть до 325 °С максимум молекулярно-массового распределения приходится на высокомолекулярные алканы (C_{24}–C_{25}). И лишь начиная с 350 °С этот максимум сдвигается в низкомолекулярную область (C_{16}–C_{20}). Резкое снижение доли высокомолекулярных компонентов в составе н-алканов при повышенных температурах скорее всего связано с крекингом образующихся первичных продуктов. В пользу этого указывает появление в составе МС, начиная с температуры 400 °С, достаточно большого количества α-олефинов состава C_{14}–C_{24}. Последние должны способствовать увеличению растворяющей способности жидких фракций по отношению к САВ, а следовательно, способствовать увеличению нефтеотдачи. Ранее высокомолекулярные α-олефины были рекомендованы [17] как эффективные растворители САВ.

Заключение

Исследования по лабораторному моделированию процессов термического воздействия на тяжелые нефтяные фракции в среде водяного пара при давлении 15 МПа позволяют утверждать, что до 175 °С это воздействие сопровождается, преимущественно, физическими явлениями (плавление твердых парафинов, снижение вязкости). С температуры 175 °С начинается термодеструкция САВ, которая приводит к образованию газов (H_2S, CO_2, H_2, CH_4), жидких (нефть, мальта, асфальт) и нерастворимых (карбено-карбоиды) продуктов. Температура играет важную роль, оказывая влияние не только на относительный выход перечисленных продуктов, но и на их групповой, элементный состав, содержание в них различных структурных фрагментов.

Гидротермальное превращение высокомолекулярных компонентов нефти при использовании термических методов повышения нефтеотдачи должно способствовать последней благодаря следующим обстоятельствам: а) в жидких продуктах увеличивается содержание МС и снижается содержание АС; б) увеличивается газовый фактор; в) в продуктах гидротермального превращения появляются олефиновые углеводороды; г) образующиеся в процессе гидротермальной конверсии продукты, обогащены кислородсодержащими функциональными группами. Поэтому они должны обладать ярко выраженными поверхностно-активными свойствами и способствовать более легкому вытеснению нефти из пласта.

В то же время, к числу отрицательных последствий гидротермальной конверсии САВ при использовании термических методов повышения нефтеотдачи можно отнести следующие: а) образуются газы (H_2S, CO_2), что может усложнить стадию подготовки нефтей на промыслах и усугубить коррозию оборудования; б) образуются нерастворимые вещества (карбено-карбоиды), снижающие проницаемость пород-коллекторов за счет кольматации их порового пространства и, соответственно, коэффициент извлечения нефти; в) большое количество нефти (от 38 до 66 %) расходуется на образование нерастворимых и газообразных продуктов.

Авторы выражают благодарность м.н.с. В.В. Савельеву за помощь в проведении эксперимента по гидротермальной конверсии асфальтита и с.н.с., к.х.н. Г.С. Певневой за помощь в ГЖХ-масляной фракции продуктов конверсии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарушев А.В. Термическое воздействие на пласт при разработке месторождений высоковязких нефтей (Тематический научно-технический обзор. Сер. “Добыча”). – ВНИИОЭНГ, 1973. – 88 с.
2. Байбаков Н.К., Гарушев А.В. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1981. – 286 с.
3. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1985. – 308 с.
4. Байбаков Н.К., Гарушев А.Р., Антониади Д.Г., Ишханов В.Г. Термические методы добычи нефти в России и за рубежом. – М.: ВНИИОЭНГ, 1995. – 181 с.
5. Каюкова Г.П., Романов Г.В., Муслимов Р.Х., Лебедев Н.П., Петров Г.А. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана. – М.: Наука, 1999. – 304 с.
6. Вигдергауз М.С. Продукты термического воздействия на битуминозный пласт. – Саратов: Сарат. ун-т, 1986. – 102 с.
7. Рузин Л.М., Цехмейстрюк А.К. Совершенствование технологии добычи высоковязких нефтей и битумов на основе сочетания тепловых и химических методов воздействия на пласт // Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 10. – С. 32–33, 36.
8. Hongfu F., Yongjian L., Liying Z., Xiaofei Z. The study on composition changes of heavy oils during steam stimulation processes // Fuel. – 2002. – V. 81. – № 13. – P. 1733–1738.

9. Hu H., Zhang J., Guo Sh., Chen G. Extraction of Huadian oil shale with water in sub- and supercritical states // Fuel. – 1999. – V. 78. – № 6. – P. 645–651.
10. Пат. 2001397 РФ. МКИ G01N 30/34, G01J 3/42. Способ раздельного определения содержания никель- и ванадилпорфиринов в нефтях и продуктах их переработки / В.Р Антипенко, Л.И. Земцева, Г.С. Певнева. Заявлено 26.11.1990; Опубл. 15.10.1993, Бюл. № 37–38. – 14 с.
11. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, Ленинградское отделение, 1984. – 431 с.
12. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. – Л.: Недра, 1971. – 140 с.
13. Калугина Н.П. Инфракрасная спектроскопия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана). – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.
14. Успенский В.А., Радченко О.А., Глебовская Е.А., Горская А.И., Шишкова А.П., Парпарова Г.М., Колотова Л.Ф., Мельцанская Т.Н. Основы генетической классификации битумов. – Л.: Гостоптехиздат, 1964. – 267 с.
15. Бенч А.Р., Склярова З.П. Закономерности изменения состава высоковязкой нефти, добываемой с помощью паротеплового воздействия (на примере Усинского месторождения Республики Коми) // Матер. III Междунар. конф. по химии нефти. – Томск: РАСКО, 1997. – Т. 2. – С. 70–72.
16. Семенникова О.А., Антипенко В.Р., Рокосов Ю.В., Писарева С.И. Характеристика продуктов гидротермального превращения природного асфальтита // Химия нефти и газа: Матер. V Междунар. конф. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2003. – С. 481–483.
17. Кадыров М.У., Крупин С.В., Барабанов В.П., Сопин В.Ф. Применение альфа-олефинов в качестве растворителя-экстрагента нефтешламов // Химическая промышленность. – 1998. – № 4. – С. 237–240.

УДК 666.1.022.4:66.093.2